

(12) UK Patent Application (19) GB (11) 2 204 864 A (13)

(43) Application published 23 Nov 1988

(21) Application No 8710195

(22) Date of filing 29 Apr 1987

(71) Applicant
Ciba-Geigy AG

(Incorporated in Switzerland)

Klybeckstrasse 141, 4002 Basle, Switzerland

(72) Inventor
William Neagle

(74) Agent and/or Address for Service
Thomas Sharman
Ciba-Geigy PLC, Patent Department, Tenax Road,
Trafford Park, Manchester, M17 1WT

(51) INT CL⁴

C23F 11/12 C10M 141/02 141/06 C23C 22/00
C23F 11/14

(52) Domestic classification (Edition J):

C1C 251 315 31X 327 463 ACE
C5F 112 121 122 124 490 496 580 590 591 592
593 A B KK
C7U 4E2B 4G1 4J 7B
U1S 1349 1470 1480 C1C C5F C7U

(56) Documents cited

GB 0803541
Desal. M.N. Werkst. Korros; (72)p483-7; Vol 23; No 6

(58) Field of search

C1C
C5F
C7U
Selected US specifications from IPC sub-class
C23F

(54) Corrosion Inhibition

(57) A method of inhibiting the corrosion of copper or of a metal containing copper, comprising contacting the surface of the copper, or copper containing alloy with a corrosion-inhibiting amount of a mixture of a compound having the formula A:



wherein R_1 is C_1-C_{10} straight- or branched chain alkyl, C_5-C_{12} cycloalkyl, C_7-C_{13} aralkyl, optionally substituted C_6 , C_{10} or C_{14} aryl, a monocyclic heterocyclic residue having up to 5 ring carbon atoms or a residue of formula I:



where $n=1-6$:

and a compound having the formula B



where R_2 is C_1-C_{10} straight or branched chain alkyl, C_5-C_{12} cycloalkyl, C_7-C_{13} aralkyl, optionally substituted C_6 , C_{10} or C_{14} aryl, a monocyclic heterocyclic residue having up to 5 ring carbon atoms or a residue of the formula II: $-(CH_2)_mNH_2$ II where $m=1-6$.

The present invention relates to methods for inhibiting the corrosion of copper; and alloys containing copper; and to compositions in contact with copper and its alloys for inhibiting corrosion.

It is well established that surfaces of copper are susceptible to corrosion, when such surfaces come into contact with aqueous or non-aqueous media. Furthermore, the products of such copper corrosion may catalyse the decomposition of any organic media in contact with the corroding copper surface and may galvanically induce the corrosion of other metals, eg iron or aluminium, which may be present.

Many compounds of widely different structures have been proposed as copper corrosion inhibitors for use in media such as aqueous systems or functional fluids.

Amongst many others, one type of compound which has been found to be effective comprises the Schiff bases derived from the condensation of an aromatic amine and an aromatic aldehyde. In Surface Coatings and Technology 27, 175-86 (1986), N-(2-mercaptophenyl)salicylideneimine is described as a corrosion inhibitor for copper in aqueous alcoholic media, while in Surface Coatings and Technology 29, 141-151 (1986) the same molecule and its analogues are described as corrosion inhibitors for copper and its alloys in acid media.

In earlier publications, Schiff bases have been described as metal corrosion inhibitors in a number of systems. Thus in J. Electrochem. Soc. India 32, 397-401 (1983) N,N'-bis(2-hydroxybenzylidene)ethylenediamine and N,N'-bis(4-methoxybenzylidene)ethylenediamine are described as corrosion inhibitors for zinc in sulphamic acid; in US 3865739 an alkylidenimine thiadiazole inhibitor is disclosed; in GB 1434354

the azomethine derived from the condensation of cinnamaldehyde and α -amino-capronitrile is described as an inhibitor for steel in hydrochloric acid.

Against this varied background art, suggesting metal corrosion-inhibition by Schiff bases, we have found, surprisingly, that mixtures of Schiff base precursors provide outstanding copper corrosion inhibition in various media e.g. functional fluids and aqueous systems.

Accordingly, the present invention provides a method of inhibiting the corrosion of copper or of a metal containing copper, comprising contacting the surface of the copper, or copper containing alloy with a corrosion-inhibiting amount of a mixture of a compound having the formula A:

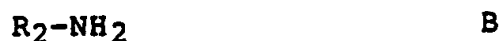


wherein R_1 is $\text{C}_1\text{-C}_{19}$ straight- or branched chain alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ cycloalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{13}$ aralkyl, optionally substituted C_6 , C_{10} or C_{14} aryl, a monocyclic heterocyclic residue having up to 5 ring carbon atoms or a residue of formula I:



where $n=1\text{-}6$:

and a compound having the formula B



where R_2 is $\text{C}_1\text{-C}_{19}$ straight or branched chain alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ cycloalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{13}$ aralkyl, optionally substituted C_6 , C_{10} or C_{14} aryl, a monocyclic heterocyclic residue having up to 5 ring carbon atoms or a residue of the formula II: $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{NH}_2$

II

where $m=1\text{-}6$.

When R_1 or R_2 are C_1 - C_{19} alkyl groups, they may be straight- or branched chain eg methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, sec-butyl, n-pentyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl, n-decyl, n-dodecyl, n-tridecyl, n-pentadecyl, n-heptadecyl or n-nonadecyl.

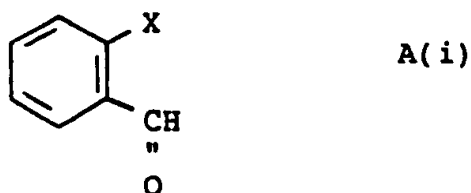
As C_5 - C_{12} - cycloalkyl groups R_1 or R_2 may be eg cyclopentyl, cyclohexyl, cyclooctyl, cyclodecyl, adamantyl or cyclododecyl.

As C_7 - C_{13} - Aralkyl groups R_1 or R_2 may be benzyl, 2-phenylethyl, benzhydryl or naphthylmethyl.

C_6 , C_{10} or C_{14} Aryl groups R_1 or R_2 are phenyl, naphthyl or anthracenyl. Optional substituents in these aryl groups are eg hydroxyl, thiol, carbonyl, carboxyl or sulfoxyl.

As heterocyclic residues, R_1 and R_2 may be e.g. pyridyl, furfuryl or thiophene.

Preferred compounds of formula A are those having the formula A(i):



where X is hydrogen, hydroxyl, thiol or a group $\underset{\text{O}}{\text{CR}}_3$ where R_3 is hydrogen or hydroxyl.

Other preferred compounds are those of formula A(ii):



where $n=1-6$

Preferred compounds of formula B are those having the formula B(i):



where Y is hydrogen, amino, hydroxyl, thiol, carboxyl or sulphonyl.

Specific example of compounds of formula I for use in the compositions of the compounds include.

Acetaldehyde

Propionaldehyde

Butyraldehyde

Isobutyraldehyde

2-ethylbutyraldehyde

Valeraldehyde

Isovaleraldehyde

Hexanoaldehyde

Heptanaldehyde

Octyl aldehyde

Nonyl aldehyde

Decyl aldehyde

Undecyl aldehyde

Dodecyl aldehyde

Tetradecyl aldehyde

Pentadecyl aldehyde

Hexadecyl aldehyde

Octadecyl aldehyde

Eicosyl aldehyde

Cyclopentanecarboxaldehyde

Cyclohexanecarboxaldehyde

Cyclooctanecarboxaldehyde

Cyclododecylcarboxaldehyde

Phenylacetaldehyde

3-phenylpropionaldehyde

Benzhydrol carboxaldehyde

- Naphthylacetaldehyde
- Benzaldehyde
- Salicaldehyde
- 3-Hydroxybenzaldehyde
- 4-Hydroxybenzaldehyde
- 2-Mercaptobenzaldehyde
- 3-Mercaptobenzaldehyde
- 4-Mercaptobenzaldehyde
- Phthalaldehyde
- Isophthalaldehyde
- Terephthalaldehyde
- 2-Carboxybenzaldehyde
- 4-Carboxybenzaldehyde
- 2-sulphobenzaldehyde
- 4-sulphobenzaldehyde
- 1-Naphthaldehyde
- 2-Naphthaldehyde
- 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde
- 2-Mercapto-1-naphthaldehyde
- 1-Anthracenaldehyde
- 2-Anthracenaldehyde
- 2-Hydroxy-1-anthracenaldehyde
- Malonaldehyde
- Succinaldehyde
- Glutaraldehyde
- Adipic aldehyde
- 1,5-Heptan-dicarboxaldehyde
- 1,6-Hexan-dicarboxaldehyde
- Furfural
- Thiophene-2-carboxaldehyde

Specific examples of compounds of formula B include

Methylamine

Ethylamine

Propylamine

Isopropylamine

n-Butylamine

sec-Butylamine

tert-Butylamine

n-Amylamine

tert-Amylamine

n-Hexylamine

n-Heptylamine

n-Octylamine

2-Ethyl hexylamine

n-Nonylamine

n-Decylamine

n-Undecylamine

n-dodecylamine

n-Tridecylamine

n-Tetradecylamine

1-Hexadecylamine

1-Octadecylamine

Cyclopentylamine

Cyclohexylamine

Cycloheptylamine

Cyclooctylamine

1-Adamantamine

Cyclododecylamine

Benzylamine

2-Phenylethylamine



Benzhydrylamine

3-Phenylpropylamine

4-Phenylbutylamine

Napthylmethylamine

Aniline

2-Hydroxyaniline

3-Hydroxyaniline

4-Hydroxyaniline

2-mercaptoaniline

3-mercaptoaniline

4-mercaptoaniline

2-aminobenzaldehyde

Anthranilic acid

3-Aminobenzoic acid

4-Aminobenzoic acid

Sulphanilic acid

2-aminobenzenesulfonic acid

Dimethylamine

1,2-Diethylamine

1,3-Dipropylamine

1,4-Dibutylamine

1,5-Dipentylamine

1,6-Dihexylamine

o-Phenylenediamine

m-Phenylenediamine

p-Phenylenediamine

1-Napthylamine

1-Amino-2-napthol

1-Amino-7-napthol

3-Amino-2-napthol

4-Amino-1-naphthol

8-Amino-2-naphthol

3-Amino-2-napthoic acid

2-Amino-1-napthalenesulphonic acid

4-Amino-1-napthalenesulphonic acid

5-Amino-2-napthalenesulphonic acid

8-Amino-2-napthalenesulphonic acid

3-Amino-2,7-napthalenesulphonic acid

7-Amino-1,3-napthalenedisulphonic acid

1-Aminoanthracene

2-Aminoanthracene

2-Aminopyridine

3-Aminopyridine

The method of treating the metal surface may be by a variety of techniques. For example, the copper surface may be wrapped in a film impregnated with suitable amounts of the compounds of formula A and B, or the copper surface may be dipped into a solution eg an aqueous solution containing suitable amounts of compounds of formula A and B. More usually, however, the metal surface will be permanently in contact with a substrate which causes corrosion of the metal surface. In such cases the surfaces of copper-containing metals can be effectively inhibited against corrosion by adding a corrosion-inhibiting amount of a mixture of compounds of formulae A and B. The mixture in all the above methods may contain non-equimolar amounts of A and B, e.g. in a ratio of from 3:1 to 1:3, but preferably contains an equimolar composition.

The present invention, therefore, also provides a composition comprising a substrate in contact with copper, or a

preferably 0.001% to 5% by weight, more preferably 0.01% to 1% based on total weight of the substrate, of a composition of compounds of formulae A and B as hereinbefore defined.

Examples of substrates which may be treated according to the present invention include functional fluids such as lubricants eg those having a mineral oil, poly-alpha olefin or synthetic carboxylic acid ester base; hydraulic fluids eg those based on mineral oils, phosphate esters, aqueous polyglycol/polyglycol ether mixtures or glycol systems; oil-in-water or water-in-oil systems; metal-working fluids having, as their base, mineral oil or aqueous systems; water- or aqueous glycol- or ethylene- or propylene glycol/methanol based engine coolant systems; transformer- or switch oils; as well as aqueous systems eg industrial cooling water; aqueous air-conditioning systems; steam-generating systems; sea-water evaporator systems; hydrostatic cookers; and aqueous closed circuit heating or refrigerant systems.

When a functional fluid substrate is a synthetic lubricant, examples thereof include lubricants based on a diester of a dibasic acid and a monohydric alcohol, for instance dioctyl sebacate or dinonyladipate; on a triester of trimethylolpropane and a monobasic acid or mixture of such acids, for instance trimethylol propane tripelargonate, trimethylolpropane tricaprylate or mixtures thereof; on a tetraester of pentaerythritol and a monobasic acid or mixture of such acids, for instance pentaerythritol tetracaprylate; or on complex esters derived from monobasic acids, dibasic acids and polyhydric alcohols, for instance a complex ester derived from trimethylol propane, caprylic acid and sebacic acid; or of mixtures thereof.

Other synthetic lubricants are those known to the art-skilled and described eg in "Schmiermittel-Taschenbuch" (Huethig Verlag, Heidelberg 1974). Especially suitable, apart from the preferred mineral oils are eg phosphates, glycols, polyglycols, polyalkylene glycols and poly-alpha olefins.

In order to improve various applicational properties, a functional fluid composition of the invention may also contain other additives such as, for oil-based systems, one or more of antioxidants, metal deactivators, further corrosion or rust inhibitors, viscosity-index improvers, pour-point depressants, dispersants/surfactants and/or anti-wear additives; and for aqueous-based systems, one or more of antioxidants, other corrosion- and rust inhibitors, metal deactivators, extreme pressure- or anti-wear additives, complexing agents, precipitation inhibitors, biocides, buffering agents and/or anti-foams.

For oil-based systems, examples of other additives are:

Examples of phenolic antioxidants

1. Alkylated Monophenols

- 2,6-Di-tert.-butylphenol
- 2-tert.-butyl-4,6-dimethylphenol
- 2,6-Di-tert.-butyl-4-ethylphenol
- 2,6-Di-tert.-butyl-4-n-butylphenol
- 2,6-Di-tert.-butyl-4-i-butylphenol
- 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol
- 2-(β -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol
- 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol
- 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol
- 2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxymethylphenol

2. Alkylated Hydroquinones

- 2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxyphenol

○ 2,5-Di-tert.-butyl-hydroquinone

2,5-Di-tert.-amyl-hydroquinone

2,6-diphenyl-4-octadecyloxyphenol

3. Hydroxylated Thiodiphenylethers

2,2'-Thio-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol)

2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol)

4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-3-methylphenol)

4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol)

4. Alkylidene-Bisphenols

2,2'-Methylene-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol)

2,2'-Methylene-bis-(6-tert.-butyl-4-ethylphenol)

2,2'-Methylene-bis-(4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol)

2,2'-Methylene-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol)

2,2'-Methylene-bis-(6-nonyl-4-methylphenol)

2,2'-Methylene-bis-(4,6-di-tert.-butylphenol)

2,2'-Ethylidene-bis-(4,6-di-tert.-butylphenol)

2,2'-Ethylidene-bis-(6-tert.-butyl-4-isobutylphenol)

2,2'-Methylene-bis-(6-(α -methylbenzyl-4-nonylphenol)

2,2'-Methylene-bis-(6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol)

4,4'-Methylene-bis-(6-tert.-butyl-2-methylphenol)

1,1'-Bis-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenol)-butane

2,6'-Di-(3-tert.butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol

1,1,3-Tris-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecyl-mercaptobutane

Ethyleneglycol-bis-[3,3-bis-(3'tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrate]

Di-(3-tert.-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadiene

Di-[3'-tert.-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert.-butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalate

5. Benzyl Compounds

1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzene

Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfide

Bis-(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiol-terephthalate

1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurate

1.3.5-Tris-(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurate

3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonic acid-dioctadecylester

3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonic acid-monoethylester
Calcium-salt

6. Acylaminophenols

4-Hydroxy-lauric acid anilide

4-Hydroxy-stearic acid anilide

2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazine

N-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbamic acid octyl ester

7. Esters of β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenol)-propionic acid

with mono- or polyhydric alcohols eg with

Methanol	Diethyleneglycol
----------	------------------

Octadecanol	Triethyleneglycol
-------------	-------------------

1,6-Hexandiol	Pentaerythritol
---------------	-----------------

Neopentylglycol	Tris-hydroxyethyl-isocyanurate
-----------------	--------------------------------

Thiodiethyleneglycol	Di-hydroxyethyl-oxalic acid diamide
----------------------	-------------------------------------

8. Esters of β -(5-tert.-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionic acid

with mono- or polyhydric alcohols eg with

Methanol	Diethyleneglycol
Octadecanol	Triethyleneglycol
1,6-Hexandiol	Pentaerythritol
Neopentylglycol	Tris-hydroxyethyl-isocyanurate
Thiodiethyleneglycol	Di-hydroxyethyl-oxalic acid diamide

9. Amides of β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionic acid eg

N,N'-Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-
hexamethylene-diamine

N,N'-Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-
trimethylene-diamine

N,N'-Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazine

Examples of amine antioxidants:

N,N'-Di-isopropyl-p-phenylenediamine

N,N'-Di-sec.-butyl-p-phenylenediamine

N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylenediamine

N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylenediamine

N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylenediamine

N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylenediamine

N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylenediamine

N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamine

N,N'-Di-(naphthyl-2-)-p-phenylenediamine

N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine

N-(1,3-dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine

N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine

N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine

4-(p-Toluene-sulfonamido)-diphenylamine

N,N'-dimethyl-N,N'-di-sec.-butyl-p-phenylenediamine

Diphenylamine

4-Isopropoxy-diphenylamine

N-Phenyl-1-naphthylamine
N-Phenyl-2-naphthylamine
octylated Diphenylamine
octylated N-phenyl- (or) naphthylamine
4-n-Butylaminophenol
4-Butyrylamino-phenol
4-Nonanoylamino-phenol
4-Isodecanoylamino-phenol
4-Octadecanoylamino-phenol
Di-(4-methoxy-phenyl)-amine
2,6-Di-tert.-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol
2,4'-diamino-diphenylmethane
4,4'-Diamino-diphenylmethane
N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethane
1,2-Di-(phenylamino)-ethane
1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethane
1,3-Di-(phenylamino)-propane
(o-tolyl)-biguanide
Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amine

Examples of further metal passivators are:

for copper eg

Benzotriazole, tolutriazole and derivatives thereof, tetrahydrobenzotriazole, 2-mercaptobenzthiazole, 2,5-dimercaptothiadiazole, salicylidene-propylenediamine and salts of salicylaminoguanidine.

Examples of rust inhibitors are:

a) Organic acids, their esters, metal salts and anhydrides eg
N-oleoyl-sarcosine, sorbitan-mono-oleate, lead-naphtenate,
dodecenyl-succinic acid (and its partial esters and amides),



b) nitrogen-containing compounds eg

I. Primary, secondary or tertiary aliphatic or cycloaliphatic amines and amine-salts of organic and inorganic acids eg oil-soluble alkylammonium carboxylates

II. Heterocyclic compounds eg substituted imidazolines and oxalines

c) Phosphorus-containing compounds eg

Amine salts of phosphonic acid partial esters, zinc dialkyldithio phosphates

d) Sulfur-containing compounds eg

Barium-dinonylnaphthalene-n-sulfonates, calcium petroleum sulfonates

Examples of viscosity-index improvers are eg

Polymethacrylates, vinylpyrrolidone/methacrylate-copolymers, polybutenes, olefin-copolymers styrene/acrylate-copolymers.

Examples of pour-point depressants are eg

Polymethacrylates, or alkylated naphthalene derivatives

Examples of dispersants/surfactants are eg

Polybutenylsuccinic acid-amides, polybutenylphosphonic acid derivatives, basic magnesium-, calcium-, and bariumsulfonates and -phenolates.

Examples of anti-wear additives are eg

Sulfur- and/or phosphorus- and/or halogen-containing compounds eg sulfurised vegetable oils, zinc dialkyldithiophosphates, tritolylphosphate, chlorinated paraffins, alkyl- and aryl disulfides.

In the treatment of substrates which are completely aqueous, such as cooling water systems, air-conditioning system, steam-generating systems, sea-water evaporator systems, hydrostatic cookers, and closed circuit heating or refrigerant systems, further corrosion inhibitors may be used such as, for

example, water soluble zinc salts; phosphates; polyphosphates; phosphonic acids and their salts, for example, hydroxy ethylidene diphosphonic acid, nitrilotris methylene phosphonic acid and methylamino dimethylene phosphonocarboxylic acids and their salts, for example, those described in German Offenlegungsschrift 2632774, hydroxyphosphonoacetic acid, 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid and those disclosed in GB 1572406; nitrates, for example sodium nitrate; nitrites eg sodium nitrite; molybdates eg sodium molybdate; tungstates; silicates eg sodium silicate; benzotriazole, bis-benzotriazole or copper deactivating benzotriazole or tolutriazole derivatives or their Mannich base derivatives; N-acyl sarcosines; N-acylimino diacetic acids; ethanolamines; fatty amines; and polycarboxylic acids, for example, polymaleic acid and polyacrylic acid, as well as their respective alkali metal salts, copolymers of maleic anhydride, eg copolymers of maleic anhydride and sulfonated styrene, copolymers of acrylic acid eg copolymers of acrylic acid and hydroxyalkylated acrylic acid, and substituted derivatives of polymaleic and polyacrylic acids and their copolymers. Moreover, in such completely aqueous systems, the triazole copper corrosion inhibitor used according to the invention may be used in conjunction with dispersing and/or threshold agents eg polymerised acrylic acid (or its salts), phosphino-polycarboxylic acids (as described and claimed in British Patent 1458235), the cotelomeric compounds described in European Patent Application No. 0150706, hydrolysed polyacrylonitrile, polymerised methacrylic acid and its salts, polyacrylamide and co-polymers thereof from acrylic and methacrylic acids, lignin sulphonic acid and its salts, tannin, naphthalene sulphonic acid/formaldehyde condensation products, starch and its derivatives, cellulose.

acrylic acid/lower alkyl hydroxyacrylate copolymers eg those described in US Patent Specification No. 4029577, styrene/maleic anhydride copolymers and sulfonated styrene homopolymers eg those described in US Patent Specification No. 4374733 and combinations thereof. Specific threshold agents, such as for example, 2-phosphonobutane-1,2,4-tri-carboxylic acid, acetodiphosphonic acid, hydrolysed polymaleic anhydride and its salts, alkyl phosphonic acid, hydroxyphosphonoacetic acid 1-aminoalkyl-1, 1-diphosphonic acids and their salts, and alkali metal poly-phosphates, may also be used.

Precipitating agents such as alkali metal orthophosphates, carbonates; oxygen scavengers such as alkali metal sulphites and hydrazines; sequestering agents such as nitrilotriacetic acid and its salts; antifoaming agents such as silicones eg poly-dimethylsiloxanes, distearylsebacamides, distearyl adipamide and related products derived from ethylene oxide and/or propylene oxide condensations, in addition to fatty alcohols, such as capryl alcohols and their ethylene oxide condensates; and biocides eg amines, quaternary ammonium compounds, chlorophenols, sulphur-containing compounds such as sulphones, methylene bis thiocyanates and carbamates, isothiazolones, brominated propionamides, triazines, phosphonium compounds, chlorine and chlorine-release agents and organometallic compounds such as tributyl tin oxide, may be used.

The compounds of formulae A and B combine excellent copper deactivation properties with good solubility in aqueous- and oil-based substrates.

The following Examples further illustrate the present invention. All parts and percentages given therein are by weight.

Examples 1 to 11

A 0.05% solution of an equimolar mixture of components of formulae A and B is produced in 75:25 water:ethylene glycol mixture, in which the water contains $0.132 \text{ g l}^{-1} \text{ MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $0.68 \text{ g l}^{-1} \text{ CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (water as used in DIN 51360 test). The pH of the solution is adjusted to 8.5 with sodium hydroxide.

A piece of copper foil (20 x 50 x 0.1 mm) is cleaned by rubbing with cotton wool soaked with water and powdered pumice, dried and weighed. It is then fully immersed in 50 ml of the solution so prepared in a 60 ml bottle fitted with a screw cap. The bottle is then placed for 24 hours in an oven maintained at 70°C. At the end of this time, the strip is removed, washed and dried and its colour is recorded (using the ASTM D130 colour ranking). It is then immersed for 15 seconds in 5N hydrochloric acid at 20°C, washed, dried and reweighed.

The results are summarised in Table I:

Example	Compound of Formula A R ₁	Compound of Formula B R ₂	% inhibition	Test Results
				Metal Appearance and Rating
	C O N T R O L		0	4D
1	2-HO.C ₆ H ₄	2-HO.C ₆ H ₄	41.9	Heavy green film
2	2-HOC ₆ H ₄	2-HS.C ₆ H ₄	67.7	Heavy brown film
3	"	2-NH.C ₆ H ₄	83.9	1B
4	"	2-CO ₂ H.C ₆ H ₄	71.0	1B
5	C ₆ H ₅	2-HO.C ₆ H ₄	69.4	1A/1B
6	"	2-HS.C ₆ H ₄	95.2	1A/1B
7	"	2-NH ₂ .C ₆ H ₄	64.5	2C
8	"	2-CO ₂ H.C ₆ H ₄	100	1A
9	(CH ₂) ₃ CHO	2-CO ₂ H.C ₆ H ₄	95.2	Heavy brown film
10	"	4-CO ₂ H.C ₆ H ₄	82.2	3A
11	"	4-SO ₃ H.C ₆ H ₄	71.0	Black and orange areas

Claims

1. A method of inhibiting the corrosion of copper or of a metal containing copper, comprising contacting the surface of the copper, or copper containing alloy with a corrosion-inhibiting amount of a mixture of a compound having the formula A:



wherein R₁ is C₁-C₁₉ straight- or branched chain alkyl, C₅-C₁₂ cycloalkyl, C₇-C₁₃ aralkyl, optionally substituted C₆, C₁₀ or C₁₄ aryl, a monocyclic heterocyclic residue having up to 5 ring carbon atoms or a residue of formula I:



where n=1-6:

and a compound having the formula B

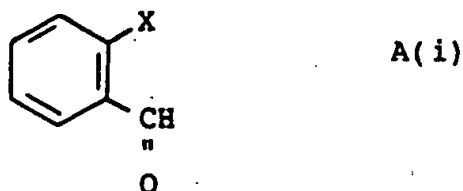


where R₂ is C₁-C₁₉ straight or branched chain alkyl, C₅-C₁₂ cycloalkyl, C₇-C₁₃ aralkyl, optionally substituted C₆, C₁₀ or C₁₄ aryl, a monocyclic heterocyclic residue having up to 5 ring carbon atoms or a residue of the formula II:



where m=1-6.

2. A method as claimed in claim 1 in which the compound of formula A is one of the formula A(i)



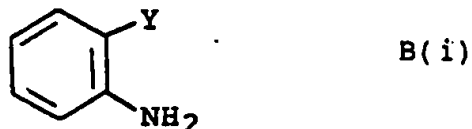
where X is hydrogen, hydroxyl, thiol or a group CR₃ where R₃ is hydrogen or hydroxyl.

3. A method as claimed in claim 1 in which the compound of formula A is one of the formula A(ii)



where n is 1 to 6.

4. A method as claimed in any preceding claim in which the compound of formula B is one of formula B(i)



where Y is hydrogen, amino, hydroxyl, thiol, carboxyl or sulphonyl.

5. A method as claimed in any preceding claim in which the mixture contains A and B in a molar ratio of from 3:1 to 1:3.

6. A method as claimed in any preceding claim in which the mixture contains equimolar amounts of the compounds A and B.

7. A composition comprising a substrate in contact with copper, or a metal containing copper and a copper corrosion-inhibiting amount of a composition of compounds of formulae A and B as defined.

8. A composition as claimed in claim 7 which contains from 0.001% to 5% by weight, based on the total weight of the substrate, of the composition of compounds of formulae A and B.

9. A composition as claimed in claim 8 which contains 0.01% to 1% of said composition of compounds of formulae A and B.

10. A composition as claimed in claim 9 which contains equimolar amounts of the compounds of formulae A and B.

11. A composition as claimed in any of claims 7 to 10 in which the substrate is a lubricant, a hydraulic fluid, an oil-in-water or water-in-oil system, a metal-working fluid, an engine coolant, a transformer or switch oil, an industrial cooling water, an

aqueous air-conditioning system, a steam generating system, a sea-water evaporator system, a hydrostatic cooker or an aqueous closed circuit heating or refrigerant system.

12. A composition as claimed in claim 11 which is oil-based and also contains an antioxidant, metal deactivator corrosion or rust inhibitor, viscosity index improver, pour-point depressant, dispersant, surfactant and/or anti-wear additive.

13. A composition as claimed in claim 11 which is aqueous based and also contains an antioxidant, corrosion or rust inhibitor, metal deactivator, extreme-pressure or anti-wear additive, complexing agent, precipitation inhibitor, biocide, buffering agent and/or anti-foam agent.

14. A method as claimed in claim 1 substantially as hereinbefore described with reference to any one of the foregoing Examples.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PUBLICATION NUMBER : 58130284
PUBLICATION DATE : 03-08-83

APPLICATION DATE : 29-01-82
APPLICATION NUMBER : 57011771



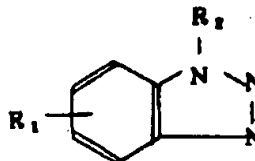
I

APPLICANT : DAIWA KASEI KENKYUSHO:KK;

INVENTOR : FUJIBAYASHI HIROYUKI;

INT.CL. : C23F 11/14

TITLE : CORROSION INHIBITOR



II

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a corrosion inhibitor which is harmless to man and beast and has an improved corrosion inhibiting effect by adding amine to a mixture of specified acylsarcosine with specified benzotriazole.

CONSTITUTION: Amine is added to a mixture of acylsarcosine represented by formula I (where n is an integer of 4~22) with benzotriazole represented by formula II (where R₁ is H, halogen, lower alkyl, hydroxyl or carboxyl; and R₂ is H or 7~17C acyl). The resulting corrosion inhibitor maintains its corrosion inhibiting performance to various kinds of metals over a long term, and it is harmless to man and beast.

COPYRIGHT: (C) JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—130284

⑪ Int. Cl.³
C 23 F 11/14

識別記号

庁内整理番号
7128—4K

⑬ 公開 昭和58年(1983)8月3日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ 防錆剤

番地18号

① 特 願 昭57—11771

② 発 明 者 藤林宏之

② 出 願 昭57(1982)1月29日

明石市大久保町江井島169—3
岸本荘③ 発 明 者 正木征史
神戸市長田区西山町4丁目16—
5④ 出 願 人 株式会社大和化成研究所
神戸市兵庫区塚本通三丁目3番
18号⑤ 発 明 者 西村英雄
神戸市須磨区須磨寺町2丁目8

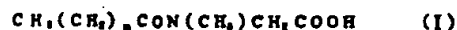
⑥ 代 理 人 弁理士 倉内基弘 外1名

明 願 書

1 発明の名称 防 錆 剤

2 特許請求の範囲

(I) 次式 (I)



(ここで、n は 4 ~ 22 の整数である)

で表わされるアシルアルコシンと次式 (II)



(ここで R₁ は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、ヒドロキシル基又はカルボキシル基
を表わし、R₂ は水素原子又は C₁ ~ C₁₁ アシル
基を表わす)

で表わされるベンゾトリアゾールとの混合物にアミ
ンを付加させて得られるアミン付加塩を含むことを
特徴とする防錆剤。

(2) アシルアルコシンがオプロイルアルコシン、
パルミトイルアルコシン、ラウロイルアルコシン、
ココイルアルコシン、オレイルアルコシン又は
ステアロイルアルコシンであることを特徴とする
特許請求の範囲第1項記載の防錆剤。

(3) ベンゾトリアゾールがベンゾトリアゾール、
低級アルキルベンゾトリアゾール又は N-アシル
ベンゾトリアゾールであることを特徴とする特許
請求の範囲第1項記載の防錆剤。

(4) アミンがアルキル若しくはシクロアルキルア
ミン、アルカノールアミン又は環状アミンである
ことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の防
錆剤。

(5) アミンがシクロヘキシルアミン、モノエタノ
ールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノ
ールアミン、モルホリン、ピペラジン又はピペリジ
ンであることを特徴とする特許請求の範囲第4項
記載の防錆剤。

(6) 55 ~ 85 重量%のアシルアルコシンと 45
~ 15 重量%のベンゾトリアゾールとの混合物

100重量部にアミン45〜60重量部を付加させてアミン付加塩を形成させたことを特徴とする特許請求の範囲第1〜5項のいずれかに記載の防錆剤。

(7) 401〜5重量部の濃度まで希釈されて使用されることを特徴とする特許請求の範囲第1〜4項のいずれかに記載の防錆剤。

5 発明の詳細な説明

本発明は、改善された防錆効果を有する金属防錆剤に関する。

米国特許第3791803号には各様のN-アシルベンゾトリアゾールが金属防食剤として有効であることが記載されている。また、特開昭51-13338号、米国特許第3962237号及び同4014894号にはベンゾトリアゾールがカルボン酸との併用において鉄及び非鉄金属用の防錆剤として有効であることが記載されている。しかしながら、これらの防食又は防錆剤はいずれも油性のものである。さらには、独逸特許第

いる。

また、最近の内地機関における冷却系統には、多種類の金属、例えばアルミニウム、アルミニウム銅、銅鉄、銅、黄銅、鋼、ハング等が適宜併用されるようになり、このような多種類の金属に対して従来の防錆剤はその適用金属の種類のみで極めて限定されており、有効なものが少なかった。このような状況において、多種類の金属を防食するためには多種類の防錆剤を配合して用いているのが実情である。例えば、アルカノールアミンを添加した防錆剤に重硫酸ナトリウムが配合されて用いられているが、発ガン性を有するとみられるニトロソアミンが生成するといわれており、したがってこれらのアルカノールアミンと重硫酸ナトリウムとを防錆剤に配合することは慎重にならざるを得ない。

したがって、本発明の目的は、上述のような従来の防錆剤の欠点を除去することにより、鋼の金属に対して長期間にわたる十分な防食性能を有し且つ水性希釈に達すると共に、人畜に対する有

特開昭58-130284(2)

2422512号、特公昭50-13750号、同13751号、同13752号及び同13753号にはベンゾトリアゾールがある種のカルボン酸のアミン塩との共存下で防錆に有効であることが記載されている。しかし、これらの防錆剤も何れも油性の防錆剤である。

他方、アシルアルコシンはN-メチルグリシンのアシル誘導体であつて、その長鎖アシル誘導体は優れた界面活性剤として広く用いられている。また、これらがそのままではアルカリ又はアミン塩の形で金属の防食剤として有効であることも知られている。

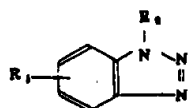
しかし、上述のような防錆又は防食剤の多くは油性であること、また鉄鋼用防錆剤は非鉄金属に対してはあまり有効でなく、逆に非鉄金属用は鉄に対して有効でないこと等の欠点を有している。さらに、従来の防錆剤はその防錆剤の溶液中に浸漬中の防錆効果は優れているが、溶液から引き上げた後は短時間で錆を発生し、さらには処理金属における皮色の度合が大きいという欠点を有して

害性が低い防錆剤を提供することである。

ここに、アシルアルコシンとベンゾトリアゾールとの混合物にアミンを付加させて得られるアミン付加塩を含む防錆剤がベンゾトリアゾール単独又はアルコシン単独の場合よりも金属表面への浸透力及び被覆率を増大させ、防錆効果を相乗的に向上させることが見出された。また、このようにアミン付加塩とすることにより油性であるアシルアルコシン及びベンゾトリアゾールを水性とすることによつて、用途の範囲が広がり、鉄及び非鉄を問わず、多くの金属、例えば鉄、鋼鉄、銅、黄銅、亜鉛、アルミニウム、ハング等に対して優れた防食効果を示すことがわかった。さらに、金属表面に防錆成分の強固なキレート皮膜が形成されることから、防錆剤溶液から金属を引き上げた後の防錆効果が極めて優れていることがわかった。また、このようなアミン付加塩は水性用途に限らず、大抵の油性防錆剤にも共存可能であつて、その防錆効果も一層改良されることもわかった。

したがって、本発明は、

$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CON}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_2\text{COOH}$
 (ここで n は 4~22 の整数である)
 で表わされるアシルザルコシンと次式



(ここで R_1 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を表わし、 R_2 は水素原子又は $C_1 \sim C_{17}$ アシル基を表わす)
 で表わされるベンゾトリアゾールとの混合物にアミンを付加させて得られるアミン付加塩を含む防錆剤が提供される。

本発明で用いられる式 (I) のアシルザルコシンのアシルとしては、 n が 4~24、好ましくは n が 8~20 のものがあげられる。好ましいアシルザルコシンは、カプロイルザルコシン、カプリルザルコシン、カプリノイルザルコシン、ミリスチルザルコシン、パルミトイルザルコシン、ス

また、アミン付加塩を形成するのに好ましいアミンとしては、モノ、ジ又はトリアルキルアミン；シクロペンタール、シクロヘキシル又はシクロヘプタールアミン；モノ、ジ又はトリエタノールアミン、モノ、ジ又はトリプロパノールアミンのようなアルカノールアミン；ピペラジン、ピペラジン、モルホリンのような環状アミンがあげられる。

本発明の防錆剤は、式 (I) のアシルザルコシンと式 (II) のベンゾトリアゾールとの混合物にアミンを付加させることにより製造される。アシルザルコシンとベンゾトリアゾールとの混合には、それを容易にするために必要ならば加熱溶解手段がとられる。両混合物へのアミンの付加は、一般に 50℃ 以上、好ましくは 70~130℃ 程度に加熱することにより達成される。アシルザルコシンとベンゾトリアゾールとの混合物に付加させるアミンの量は必ずしも化学量論的である必要はない。アシルザルコシンもベンゾトリアゾールもそれ自身防食効果があり、またアミンも防錆剤の有

特開昭58-130284(3)

アアリルザルコシン、オレオイルザルコシン、ドデカノイルザルコシン等を包含する。これらは単独で又は混合物で用いることができる。しかして、アシルがココイルのようなヤシ油から誘導されるようなものであつてよい。

式 (II) のベンゾトリアゾールとしては、ベンゾトリアゾール；1-メチルベンゾトリアゾール、4-メチルベンゾトリアゾール、1-エチルベンゾトリアゾールのような低級アルキルベンゾトリアゾール；1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシベンゾトリアゾール；1-クロルベンゾトリアゾール、5-クロルベンゾトリアゾールのようなハロゲンベンゾトリアゾール；N-アセチル-、N-ブチル-、N-ヒペロイル-、N-ノナノイル-、N-カプロイル-、N-カプリル-、N-ラウロイル-、N-ステアリル-、N-オレオイル-ベンゾトリアゾールのようなN-アシルベンゾトリアゾール等が用いられる。これらは単独で又は混合物として用いることができる。

これらの三成分は必ずしも塩の形で存在する必要はなく、ある成分が過剰に存在していてもよい。しかし、一般には55~85重量部の式 (I) のアシルザルコシンと45~15重量部の式 (II) のベンゾトリアゾールとの混合物100重量部につきアミン45~80重量部が付加反応せしめられる。

このようにして形成されたアミン付加塩を含む防錆剤は、実際の使用にあつては、その有効成分の濃度が約0.01~5重量部、好ましくは約0.05~2重量部となるように希釈して用いられる。

本発明の防錆剤には、他の各成分の添加剤を配合することができる。例えば、多価アルコール、多塩基性カルボン酸の部分及び全エステルやそれらのアミン誘導体、例えば、ソルビトール、ペンタエリスリトール、アルケニルこはく酸と $C_1 \sim C_{17}$ アルコールとのエステル、 $C_1 \sim C_{17}$ アルコールの部分又は全エステルに脂肪族、脂環式又は芳香族アミン、アルカリ金属、アルカリ土金属又はア

効果により物性を改善することができる。また、アミン付加塩の形成に用いたアミンを再度配合することもできる。また、常用されている気化性防錆剤も併用することができる。

また、本発明の防錆剤の用途によつては、潤滑性効果を要求される場合がある。本発明の防錆剤は油性剤としての効果は依然として保持しているが、さらに耐摩耗性、耐腐蝕性を付与するためには有機ジチオりん酸金属（例えば、Zn、Pb、Sn、Cd）、アルキル又はアルケニルこはく酸のアルキルエステル（例えばドデセニルこはく酸モノイソブチル）を添加することができる。

本発明の防錆剤は、各種の分野に適用可能であり、例えばボイラー、貯水タンク、ラジエーターの中に添加したり、水溶性金属加工油剤、水溶性塗料、接着剤等に配合したり、或いは金属表面処理後の一次防錆等の一般の防錆剤の分野に広く用いることができる。

実施例 1

ラウロイルザルコシン 50（重量部）を 60～

特開昭58-130284(4)

70℃に加温し、ベンゾトリアゾール 10（重量部）を加え、完全に溶解させる。次にトリエタノールアミン 25（重量部）を徐々に添加し、加し終つたならば約 110℃まで上昇させ加熱を中止し、攪拌のみを続けて放冷する。これによりアミン付加塩を含む防錆剤を得る。

このようにして得られた防錆剤を固形分が 0.5～2.0（重量％）水溶液になるよう水で適宜調整することにより防錆剤溶液を調整する。

80×60×1mmの大きさの冷延鋼板（SPCC-B）を#240のエメリー紙で研磨し、塩化ベンツナフタ及び塩メタノールでよく洗浄し、上記防錆剤溶液に室温で約3分間浸せし、引き上げ室内に20時間乾燥保持したと、JIS-Z-0236に準拠して塩漬腐食試験を200時間まで行なつた結果を表-1に示す。

実施例 2～4

実施例 1 におけるようにして、表-1に示す出発組成で各種の防錆剤を製造し、塩漬腐食試験に付した。結果を表-1に示す。

実施例 7～9

実施例 1、2 及び 3 の防錆剤に表-1に示す添加剤を配合し、実施例 1 におけるように試験した。結果を表-1に示す。

比較例 1 及び 2

表-1に示す出発組成の防錆剤溶液を製造し、実施例 1 におけるように試験した。結果を表-1に示す。

表 - 1

No.	防錆剤 出発組成	重量部	固型分 wt%	試験時間				
				24H	72H	120H	168H	200H
実施例 1	ラウロイルザルコシン	30	0.5	◎	◎	◎	○	△
	ベンゾトリアゾール	10						
	トリエタノールアミン	25						
2	カプロイルザルコシン	30	0.5	◎	◎	◎	○	○
	ベンゾトリアゾール	10						
	シクロヘキシルアミン	25						
3	オレイルザルコシン	30	0.5	◎	◎	○	○	△
	ベンゾトリアゾール	10						
	モノエタノールアミン	25						
4	オレイルザルコシン	30	0.5	◎	◎	◎	◎	◎
	メチルベンゾトリアゾール	10						
	モルホリン	25						
5	ステアロイルザルコシン	30	1.0	◎	◎	◎	○	△
	オレオイルベンゾトリアゾール	10						
	ビベラジン	25						
6	ステアロイルザルコシン	30	1.0	◎	◎	◎	○	○
	ラウロイルベンゾトリアゾール	10						
	モルホリン	25						
7	実施例1の防錆剤		0.5	◎	◎	◎	◎	○
	シクロヘキシルアミン	2.0						
8	実施例3の防錆剤		0.5	◎	◎	◎	◎	◎
	トリエタノールアミン	1.0						
9	実施例3の防錆剤		0.5	◎	◎	◎	○	○
	ジチオリン酸亜鉛	5.0						
比較例 1	重碳酸ナトリウム		0.5	○	△	×		
	トリエタノールアミン	1.0						
2	ベンゾトリアゾール		0.5	△	×			
	モノエタノールアミン	1.0						

◎; 全く発錆なし . ○; 数点発錆 . △; 10~30%発錆 . ×; 50%以上発錆

実施例 10

80×60×1mmの大きさの銅板、黄銅板及び亜鉛板をφ320のエメリー紙で研磨し、温ソルベントナフサと温メタノール洗浄し、実施例8に示した組成液に40℃で1分間浸せし、引き上げ室内に20時間懸垂保持したあと、JIS-Z-0236に準拠して、銅、黄銅については200時間、亜鉛については48時間腐蝕試験を行なった結果を表-2に示す。

表 - 2

対称金属	組成	実施例 10	比較例	比較例
		実施例 8 の組成	重碳酸ナトリウム トリエタノール アミン	ベンゾトリアゾール モノエタノール アミン
銅		◎	×	△
黄銅			×	△
亜鉛		○	×	×

◎; 発色なし . ○; わずかに発色 . △; 発色 . ×; 50%以上発色

実施例 11

50×25×1mmの大きさの銅鉄板及びアルミニウム板をφ240のエメリー紙で研磨し、温ソルベントナフサと温メタノール洗浄し、実施例2に示した組成液に50℃で約100時間浸せしめた結果を表-3に示す。

表 - 3

対称金属	組成	実施例 10	比較例	比較例
		実施例 2 の組成	重碳酸ナトリウム トリエタノール アミン	ベンゾトリアゾール モノエタノール アミン
銅鉄		◎	○	△
アルミニウム		○	×	△

◎; 発錆なし . ○; 数点発錆 . △; 10~30%発錆 . ×; 50%以上発錆

THIS PAGE BLANK (USPTO)